

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-220828

(43)Date of publication of application : 04.09.1989

(51)Int.Cl.

H01L 21/30
G03C 5/24
G03C 11/00
G03F 7/00
H01L 21/304

(21)Application number : 63-047196

(71)Applicant : NISHIKAWA MASARU
HOYA CORP

(22)Date of filing : 29.02.1988

(72)Inventor : NISHIKAWA MASARU
NAKAGAWA KAZUMICHI
YAMAGUCHI YOICHI

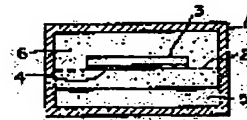
(54) RESIST PATTERN FORMING, RESIST ELIMINATING AND SUBSTRATE WASHING METHODS

(57)Abstract:

PURPOSE: To simplify by a process by dipping a substrate for which exposing treatment is finished, or a substrate on which resist is adhered, or a substrate on which foreign matter sticks, in supercritical flow fluid for a specified period, and performing developing or resist eliminating or substrate washing.

CONSTITUTION: PMMA is spread on the surface of a disc type silicon wafer, which is exposed by an electron beam lithography equipment. At the time of developing, a substrate 3 for which exposing is finished is mounted on a mesh type retainer in a high pressure vessel 1, and high pressure carbon dioxide is introduced in the state where the high pressure vessel is kept at the critical temperature or below. The carbon dioxide exists in the state where a liquid layer part 5 and a gas layer part (vapor part) 6 are separated. By a temperature controlling means, the temperature of the high pressure vessel is raised at 46° C, and then the carbon dioxide in the high pressure vessel 1 turns to supercritical flow 7.

This state is kept for 30minutes, and the temperature of the high pressure vessel is reduced at the critical temperature or below. Thereby the resist 4 of the substrate 3 is developed, and an uneven pattern along an exposed pattern can be formed. In such a manner, the destruction of the substrate can be prevented, and waste liquid processing is extremely simplified.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-220828

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月4日

H 01 L 21/30
G 03 C 5/24
11/00
G 03 F 7/00
H 01 L 21/30
21/304

3 6 1
3 3 1
3 0 3
1 0 1
3 6 1

L-7376-5F
7267-2H
7267-2H
6906-2H
R-7376-5F
Q-8831-5F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 レジストのパターン形成方法、レジストの除去方法及び基板の洗浄方法

⑯ 特 願 昭63-47196

⑰ 出 願 昭63(1988)2月29日

⑱ 発 明 者 西 川 勝 東京都調布市紫崎2丁目13番3号 つつじが丘ハイムA-409
⑱ 発 明 者 中 川 和 道 東京都国分寺市西町1丁目32番地 国立住宅254号
⑱ 発 明 者 山 口 洋 一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑲ 出 願 人 西 川 勝 東京都調布市紫崎2丁目13番3号 つつじが丘ハイムA-409
⑲ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑲ 代 理 人 弁理士 阿仁屋 節雄

明 細 書

1. 発明の名称

レジストのパターン形成方法、レジストの除去方法及び基板の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板表面に塗布されたレジストに露光処理を施して現像することにより前記基板表面にレジストのパターンを形成するレジストのパターン形成方法において、

前記現像の処理は、前記露光処理済みの基板の少なくとも前記レジストが形成された部位を超臨界流体中に浸漬することにより行うものであることを特徴としたレジストのパターン形成方法、

(2) 基板表面に塗布されたレジストを除去するレジストの除去方法において、

前記基板の少なくとも前記レジストが付着している部位を超臨界流体中に浸漬することにより行うものであることを特徴としたレジストの除去方法、

(3) 基板に付着している異物を除去する基板の

洗浄方法において、

前記基板を超臨界流体中に浸漬することにより洗浄を行うことを特徴とした基板の洗浄方法、

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、例えば、半導体及びその周辺分野に用いられる各種のデバイス基板、フォトマスク用基板、X線マスク用基板等にリソグラフィー法を適用して微細なパターン加工を施す場合において、これら基板等にレジストのパターン形成するレジストのパターン形成方法、これら基板からレジストを除去するレジストの除去方法及びこれら基板に付着している異物を除去する基板の洗浄方法に関する。

[従来の技術]

いわゆるリソグラフィー法による微細パターン形成方法は、一般に、被加工物たる基板表面にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、このレジスト膜に所望のパターンの露光処理を施した後、この露光処理済みの基板に現像処理を施して前記

レジストの一部を前記パターンに沿って除去することによりレジストパターンを形成し、次に、このレジストパターンが形成された面からエッチング処理その他の加工処理を施すことにより前記基板に前記パターンに沿った加工を行い、しかる後、前記使用済のレジストを除去して該基板を洗浄するという手順からなっている。

ところで、上述の手順において、前記レジストのパターンを形成するレジストのパターン形成方法は露光と現像という手順によって行われるが、従来の露光・現像は以下のようにしてなされていた。

すなわち、まず、露光は、レジスト（高分子化合物からなる）に、電子線、X線もしくは紫外線等の放射線を所望のパターンに沿って照射することにより行う。この放射線の照射によって、前記レジストは、放射線を照射された部分とされない部分とで分子量が大幅に異なったり、あるいは、構造が異なったものとなる。すなわち、放射線照射によって主鎖切断反応が生じて低分子量化する

（このような反応をするレジストをいわゆるポジ型レジストという）か、あるいは、逆に架橋反応を生じて高分子量化し（このような反応をするレジストをいわゆるネガ型レジストという）、これにより、放射線が照射されない部分と分子量において著しい違いが生じたり、あるいは、ヘキスト社製のAZ1350（商品名）等のノボラック系のフォトレジストのように、放射線が照射された部位に光化学反応によって特異な官能基が生じて放射線が照射された部分とされない部分とで溶媒に対する溶出速度に相違が生じたりする。

この露光処理の次に行われる現像処理は、要するに、前記露光処理を経たレジストのうち低分子量を有する部分が一般に高分子量を有する部分に比較して通常の溶剤に溶出しやすいこと、あるいは、前記溶出速度の相違があることを利用してこの低分子量の部分あるいは溶出速度の早い部分を選択的に溶出して除去するものである。

この現像工程は、実際には、本来の現像のほか、この現像後に行われるリンス及び乾燥の工程、

あるいは、現像前の前処理工程等が含まれ、さらには、前記リンス工程も2段階に別けて行われる場合もある。なお、このリンス工程は、前記現像の際、溶出効果の強い物質からなる溶媒、あるいは、複数の物質の混合液が用いられるため、これら溶媒がレジスト中に侵入して該レジスト膜を膨潤させてパターンを劣化させるおそれがあるが、このおそれを除去するために、比較的穏やかな溶媒もしくは混合液を用いて前記レジスト中に侵入している強い溶媒をこの穏やかな溶媒に置換し、膨潤したレジストを引き締めるものである。

このような現像、リンス及び乾燥の処理は、実際の製造工程においては、通常、シリコンウエハー基板等の被処理物を回転させておき、これに溶媒をスプレーノズルから噴出させて吹きかけるいわゆるスピンスプレー法が用いられる。すなわち、まず、前記ノズルから前記強い溶媒を噴出させて現像処理を行い、続いて、これに数秒間オーバーラップさせて前記ノズルから前記穏やかな溶媒を噴出させてリンス処理をし、しかる後、前記基板

を高速回転させることによりいわゆるスピンドライ法による乾燥処理を施すことでなされる。これにより、前記シリコンウエハー等の基板が溶媒によって汚染されるのを極力防止している。この場合、汚染をできるだけ少なくするために、いずれの工程に用いられる溶媒も汚染物や不純物の極めて少ないクリーンなものが用いられる。

また、前記現像処理によって前記基板に形成されたレジストパターンは、前記基板へのエッチング処理その他の加工処理に供されて使用済となるが、この使用済のレジストを除去するレジストの除去（剥離）方法としては従来以下のような種々の方法が試みられていた。

① 強力な酸化作用を有する溶液、例えば、熱濃硫酸に過酸化水素を混入した溶液を用いて使用済レジストを分解除去する方法、

② 有機溶媒、例えば、東京応化工業株式会社製のレジスト剥離剤J100（商品名）を用いて剥離する方法、

③ 酸素プラズマ法により、レジストを灰化し

て除去する方法。

さらに、使用済レジストが除去された基板は洗浄工程に供されるが、従来この洗浄工程には以下の方法が試みられていた。

a. 基板をDI水(超純水)中に浸して超音波洗浄し、次に、IPA(イソプロピルアルコール)水中に浸して同じく超音波洗浄し、しかる後、IPA又はフロン蒸気にて乾燥する方法。

b. 使用済レジストが形成されている基板表面にDI水あるいはDI水に界面活性剤(例えばRBS等)を加えたものを吹きかけながら該基板表面を連続的に移動させ、この基板に回転するブラシ、スポンジあるいは布等を接触させて除去する方法。

c. 液化ガス又は超臨界ガスに基板を接触させた後このガスを膨張させることによりレジスト内に侵入したガスの膨張力によりレジストを剥離・除去する方法(例えば、特開昭60-192333号公報参照)。

[発明が解決しようとする課題]

損傷する場合があるので適用範囲が限られ、特に、例えば、基板が、表面にITO膜(スズを含む酸化インジウムからなる透明電極膜)が形成された液晶パネル用基板である場合等には、前記溶剤がITO膜を損傷するのでこの方法を適用することができなかった。

また、前記②の有機溶媒を使用する方法は、溶出効果を高めるため、通常、この有機溶媒を加熱する必要があり、安全性に対する配慮が大変であるとともに、レジストの種類やプロセスの条件等によっては、有機溶媒では使用済レジストを完全に除去しきれない場合もあった。

なお、上述の①及び②の方法は、いずれも廃液処理の問題も抱えている。

さらに、前記③の酸素プラズマを用いる方法は、レジスト除去効果にはすぐれているが、装置が大掛かりとなり、設備費がかさむとともに、基板が金属によって汚染されるおそれがあるという欠点があった。

また、前記従来の洗浄方法のうち、前記(a)

ところが、上述のレジストのパターン形成方法、レジストの除去方法及び基板の洗浄方法には以下のような問題点があった。

すなわち、まず、前記レジストのパターン形成方法にあつてはその現像の処理工程は上述のように少なくとも3工程以上の工程が必要であり、工程数が多く、処理が煩雑であるという欠点があった。また、その際、高価な複数種類の溶媒を多量に用いなければならず、処理コストがかさむとともに、火災の防止や作業者への悪影響の除去等安全管理の観点から、現像装置や作業場たるクリーンルームの換気に特別な設備が必要になり、さらには、前記現像工程がスピンコート法によって行われることから、大量の廃液がでるため、この廃液の処理も大変であるという欠点があった。

また、前記レジストの除去方法にあつては、以下の欠点があった。

すなわち、前記レジストの除去方法のうち①の強力な酸化溶剤を用いる方法は、使用する溶剤がレジストの下地である基板にまで作用してそれを

のDI水等を用いた超音波洗浄によるものは、実際には、前記DI水もしくはIPA水溶液が複数の槽に別けて用意され、これら各槽に次々と浸漬されて超音波洗浄がなされるもので、工程数が多く処理が煩雑であるとともに、基板が超音波によって損傷を受けるおそれがあり、特に、例えば、表面に複数の薄膜が積層されてなる多層膜基板にあつては、内部の弱い膜が集中的に損傷を受ける場合があった。

また、前記(b)のブラシ等によって機械的にはぎ取るという方法は、強固なガラス基板、あるいは、未加工のウエハー等に対しては有効であるが、内部に柔らかい薄膜層を有する多層膜基板、もしくは、薄膜化されたX線マスク等の基板にはその機械的強度の面から適用することができなかった。なお、これら、(a)、(b)の方法はいずれも廃液処理の問題も抱えている。

さらに、前記(c)の気体等の膨張力を利用する方法は、前記(a)、(b)のような問題はないが、基板を高圧容器内に収容してその内圧を急

激に変化させることから、その衝撃により基板を破損するおそれがあり、特に、機械的強度の弱い薄膜化されたX線マスクや内部に柔らかい薄膜層を有する多層膜基板等には適用できないものであった。

本発明の目的は、上述の欠点を除去したレジストのパターン形成方法、レジストの除去方法及び基板の洗浄方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、露光処理後の基板を超臨界流体中に一定時間浸漬したところ、現像作用が得られるという新規な事実の発見、レジストが付着している基板を超臨界流体中に一定時間浸漬したところこのレジストの除去作用が得られるという新規な事実の発見、異物が付着している基板を超臨界流体中に浸漬することにより該異物が除去されて洗浄作用が得られるという新規な事実の発見に基づいてなされたものであって、以下の各構成を有する。

(1) 基板表面に塗布されたレジストに露光処理を施して現像することにより前記基板表面にレジ

は、逆に架橋反応を生じて高分子量化し(ネガ型レジストの場合)、これにより、放射線が照射された部分とされない部分とで分子量において著しい相違が生じたり、あるいは、ヘキスト社製のA Z 1 3 5 0 (商品名)等のノボラック系のフォトリソレジストのように、放射線が照射された部位に光化学反応によって特異な官能基が生じて放射線が照射された部分とされない部分とで溶媒に対する溶出速度に相違が生じたりする。

次に、この露光処理済みの基板の少なくとも前記レジストが形成された部位が超臨界流体中に一定時間浸漬されると、低分子量を有する部分、あるいは、溶出速度の早い部分が選択的に前記超臨界流体中に溶出され、現像が行われ、レジストのパターンが形成される。

また、前記構成(2)において、前記レジストが付着した基板の少なくとも前記レジストが付着している部位を超臨界流体中に一定時間浸漬することにより、このレジストは前記超臨界流体中に溶出して該レジストが除去されることが確認され

ストのパターンを形成するレジストのパターン形成方法において、

前記現像の処理は、前記露光処理済みの基板の少なくとも前記レジストが形成された部位を超臨界流体中に浸漬することにより行うものであることを特徴としたレジストのパターン形成方法。

(2) 基板表面に塗布されたレジストを除去するレジストの除去方法において、

前記基板の少なくとも前記レジストが付着している部位を超臨界流体中に浸漬することにより行うものであることを特徴としたレジストの除去方法。

(3) 基板に付着している異物を除去する基板の洗浄方法において、

前記基板を超臨界流体中に浸漬することにより洗浄を行うことを特徴とした基板の洗浄方法。

〔作用〕

上述の構成(1)において、前記露光処理によって、前記レジストに主鎖切断反応が生じて低分子量化する(ポジ型レジストの場合)か、あるいは

ている。

さらに、前記構成(3)によれば、基板に付着している異物が除去されて基板の洗浄が行われることが確認されている。

ここで、超臨界流体とは、広義には、高密度に圧縮しても液化しない状態、すなわち、その物質固有の臨界温度以上に加熱された気体の総称を意味し、ほぼ理想気体に近い性質を示す低密度の状態をも含むものであるが、本発明における超臨界流体とは、常圧よりも著しく高い圧力(例えば数十気圧)下におかれて高い密度に圧縮された状態、例えば、著しい場合には液体の密度に近いか又はそれ以上の高密度に圧縮された状態の狭義の超臨界流体を意味するものとする。

すなわち、このように密度を高めてくると、その微視的構造は液体状態に次第に類似してくる(X線や中性子線回折の測定により確認されている)半面、通常の液体(例えば水等)に比較して動粘度が著しく小さいとともに、拡散係数が著しく大きいという特異な性質を有している(超臨界

流体については、例えば、「化学と工業」第40巻1987、P753参照）。

発明者等の考察によれば、このような高密度の超臨界流体では、分子が液体に近いかそれ以上の高密度に圧縮されて存在しながら個々の分子の動きが極めて活発であると推察され、このため、個々の分子が通常の液体状態では浸透できないようなものにも容易に浸透してこれを溶出してしまうものと考えられる。

〔実施例〕

以下、図面を参照にしながら、本発明の実施例にかかるレジストのパターン形成方法、レジストの除去方法及び基板の洗浄方法について詳細に説明する。

（実施例1：レジストのパターン形成方法）

まず、直径3インチの円盤状シリコンウエハー表面にポジ型電子線レジストであるP M M Aを約5000オングストロームの厚さに塗布し、これに電子線描画装置で露光を行う。この場合の加速電圧を20KV、ドーズ量を $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、露光パターンの

密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ になる量である。導入された二酸化炭素は第1図に示されるように、液層部5と気層部（蒸気部）6とに分離して存在することになるが、前記基板3は前記液層部5には浸漬されないようになっている。

次いで、前記高圧容器1を図示しない温度制御手段により40℃まで昇温する。これにより、第2図に示されるように、前記高圧容器1内の二酸化炭素は超臨界流体7となる。

この状態を30分間維持し、しかる後、前記高圧容器の温度を臨界温度以下に下げる。これにより、第3図に示されるように、前記基板3のレジスト4は現像されて、前記露光パターンに沿った凹凸パターンを形成することができる。

こうして形成したレジストパターンのパターンの深さを触針式の段差計（ランクテラー社製・タリーステップ）で計測したところ、3200オングストロームであった。

（実施例2：レジストのパターン形成方法）

この実施例は、基板として、薄膜化されたX線

最小線幅をラインとスペースの繰返しパターンで $0.5\mu\text{m}$ とする。次に、この露光処理済みのシリコンウエハーを超臨界流体に浸漬して現像を行う。この場合、超臨界流体としては二酸化炭素（ CO_2 、臨界温度31℃、臨界圧72.8気圧、臨界密度 $0.468\text{g}/\text{cm}^3$ ）を用いる。

第1図ないし第3図は、この現像処理の情况进行す図である。

図において符号1は高圧容器であり、この高圧容器1内のほぼ中央部には網状保持体2が設けられている。

現像を行う際には、まず、前記露光済の基板3を前記網状保持体2上に載置する。その際、前記基板3に形成された露光済のレジスト4は図中下向きとされる。なお、場合によっては、これと逆に上向きに載置してもよい。

次に、高圧容器1を、臨界温度以下の温度に保った状態で、図示しない導入口から高圧の二酸化炭素を導入する。導入量は、この高圧容器1内で前記二酸化炭素が超臨界流体となったとき、その

マスクを用い、このX線マスクを、超臨界流体に有機溶媒を添加したものに浸漬する場合の例を示すものである。

まず、以下のようにしてX線マスク用ブランクを制作する。

直径3インチの円盤状のシリコンウエハー（厚さ： $400\mu\text{m}$ ）の表面に反応性スパッタ法によりSiNの薄膜（厚さ： $2\mu\text{m}$ ）を形成し、このウエハーの裏面からエッチングを施して前記 $400\mu\text{m}$ の厚いウエハーの中央部分を除去し、周囲に厚いリング上の支持枠部を残し、中央部を厚さ $2\mu\text{m}$ の薄膜としたシリコンウエハーとし、しかる後、このシリコンウエハーの表面部にスパッタ法により、X線吸収体たるタンタル薄膜（厚さ： $0.6\mu\text{m}$ ）を形成させることにより、X線マスク用ブランクを得る。

次に、上記X線マスク用ブランクの表面に、200℃でハードベークされたフォトリソレジストAZ1350J（ヘキスト社の商品名）の膜（厚さ： $2.5\mu\text{m}$ ）を形成し、この膜の上に SiO_2 膜（厚さ

1000オングストローム)を形成し、最後に、回転塗布法により前記SiO₂膜上に電子線レジストP M M A膜(厚さ: 3000オングストローム)を形成する。

第4図は、こうして得られたX線マスク用ブランクの断面図であり、図中、符号11が支持枠部、12が薄膜化されたシリコンウエハー、13がタンタル膜、14がフォトレジスト膜、15がSiO₂膜、16がP M M A膜である。

次いで、前記X線マスク用ブランクの前記電子線レジストP M M Aを電子線描画装置によって露光する。このとき、電子線の加速電圧を20KV、ドーズ量を60μc/cm²、ラインとスペースとからなる図形の最小寸法を0.5 μmとする。

こうして露光処理を行った基板を、前記第1図に示される高圧容器1に収容して前記実施例1とほぼ同様にして現像処理を行う。

この場合、前記実施例1と異なる点は、超臨界流体としての密度が0.55g/cm³とされ、かつ、これに0.5重量%のメチルイソブチルケトン(M I

膜15上から酸素ガスを用いたR I Eを施して、このパターンを前記フォトレジストA Z 1 3 5 0 J膜14に転写する。しかる後、このフォトレジストA Z 1 3 5 0 Jの膜14上からCl₂ガスを用いたR I Eを施し、前記X線吸収体であるタンタル膜13をエッチングすることにより、前記シリコン薄膜12上に形成されたタンタル膜13に所望のパターンを形成できる。第5図はこうして得られた基板を示す断面図である。ところで、このタンタル膜13上には厚さ約1.5 μmの使用済レジスト(A Z 1 3 5 0 J)14aが残留している。

そこで、次に、この使用済レジスト14aが残留している基板を前記第1図に示される高圧容器1の網状保持体2上に載置し、前記高圧容器1内に、超臨界流体となった状態での密度が0.55g/cm³となる量の二酸化炭素と、7重量%となる量のM I B Kを導入し、前記高圧容器を45℃で45分間維持する。これにより、前記使用済レジストの除去及び基板の洗浄がなされる。

このようにして使用済レジストの除去・洗浄を

B K)が添加されることと、高圧容器1の温度を45℃で5分間維持する点である。

これにより、前記P M M Aレジストに凹凸パターンを形成することができ、その場合、パターンの深さは前記触針式段差計により3000オングストロームであり、さらには、その凹部には前記SiO₂膜が完全に露出していることが確認された。

すなわち、この実施例では、前記実施例1に比較して現像時間を著しく短縮できる。

(実施例3: 使用済レジストの除去方法及び基板の洗浄方法)

この実施例は、前記第2実施例でレジストのパターン形成を行ったX線マスクの使用済レジストの除去・洗浄方法である。

まず、前記実施例2によってP M M A電子線レジスト16(第4図)に形成されたレジストパターン上からリアクティブ・イオン・エッチング(R I E)を施して、前記SiO₂膜15に前記レジストパターンを転写し、次に、これらパターンが形成されたP M M Aレジスト膜16及びSiO₂膜

を行った基板を集光ランプによる斜光照明による肉眼観察、及び、光学顕微鏡による50倍の拡大観察を行った結果、レジストの残留その他異物は全く認められず、極めて清浄な表面状態であるとともに、前記2 μm厚のSi₃N₄膜は全く破損されていないことが確認されている。

(実施例4: 使用済レジストの除去・洗浄方法)

この実施例は、基板として、表面に8層からなる薄膜が積層されたエレクトロルミネセンス(E L)パネルを用い、最上層のAl膜にフォトレジストA Z 1 3 5 0 Jを用いて配線パターンを形成したものを、これに残留している使用済レジストの除去・洗浄を行う場合の例である。

この使用済レジストが残留している基板を前記第1図に示される高圧容器1の網状保持体2上に載置し、前記高圧容器1内に、超臨界流体となった状態での密度が0.50g/cm³となる量の二酸化炭素と、5重量%となる量のM I B Kを導入し、前記高圧容器を45℃で30分間維持する。これにより、前記使用済レジストの除去・洗浄がなされる。

このようにして使用済レジストの除去・洗浄を行った基板を紫外光ランプによる紫外光照明による肉眼観察、及び、光学顕微鏡による50倍の拡大観察を行った結果、レジストの残留その他異物は全く認められず、極めて清浄な表面状態であるとともに、前記Eパネルの動作試験においても内部層の破壊は全く生じていないことが確認されている。

以上の実施例によれば、強力な酸化作用を有する溶媒を用いたり、あるいは、基板全体に機械的振動（前記超音波を用いる場合）や衝撃力（前記気体の膨張力を利用する場合）を与える必要がなく、超臨界流体の分子が直接接触するレジストだけに必要な作用を及ぼして現像、除去もしくは洗浄を行うものであることから、下地の基板や薄膜を破壊することなく現像、除去もしくは洗浄を行うことができる。

さらに、用いる流体は、不活性ガス、あるいは、これに極めて少量の有機溶媒を添加したものを用い、これらに一定時間浸漬するだけであるから、工程が極めて単純であるとともに、廃液処理等の

後処理も従来に比較して著しく容易であるというすぐれた利点を有している。

なお、以上の実施例においては、超臨界流体として二酸化炭素を用いた例を掲げたが、これは、必ずしも二酸化炭素に限られることなく、例えば、Ar、Kr、Xe等の他の不活性ガスでもよく、また、これら不活性ガスに比較して火災等に対する安全性に多少劣るが、例えばCH₄等の低級炭化水素類、CF₄、H₂等のフロン類を用いることもできる。

さらに、前記各実施例ではレジストとしてフォトリソレジストを用いた例を掲げたが、これも、例えば、PMA等の電子線レジストでもよく、また、ポリイミド等の他の有機高分子膜でもよい。

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、露光処理済の基板、レジストの付着した基板あるいは異物の付着した基板を超臨界流体に一定時間浸漬することにより、現像、レジストの除去もしくは基板の洗浄を行うようにしたもので、これにより、工程を極めて単純にし、基板破壊のおそれを除去すると

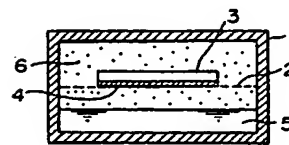
ともに、廃液処理を著しく軽減するというすぐれた効果を得ている。

4. 図面の簡単な説明

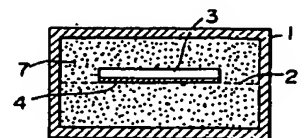
第1図ないし第3図は、本発明の実施例にかかるレジストのパターン形成方法における現像処理の状況を示す図、第4図はX線マスク用ブランクを示す断面図、第5図は残留レジストが付着した状態のX線マスクを示す断面図である。

- 1…高圧容器、
- 3…露光済の基板、
- 4…露光済のレジスト、
- 7…超臨界流体、
- 14a…使用済レジスト。

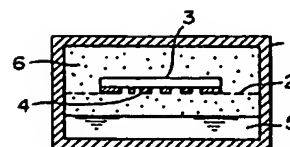
出願人 西川 勝 ほか 1 名
代理人 井理士 阿仁屋 節雄



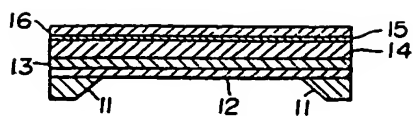
第1図



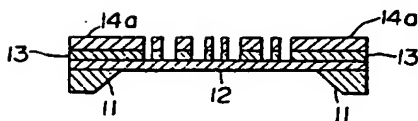
第2図



第3図



第4図



第5図